



⑮ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫

**Offenlegungsschrift**

⑩

**DE 198 02 791 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:

**B 01 J 19/08**

B 01 D 1/14  
C 04 B 35/622  
C 04 B 41/85  
C 03 C 17/04  
C 03 C 17/23  
C 23 C 4/12  
C 09 K 3/30  
C 09 D 5/46  
B 05 B 5/00  
B 05 B 7/20

⑰ Aktenzeichen: 198 02 791.5  
⑳ Anmeldetag: 26. 1. 98  
㉓ Offenlegungstag: 29. 7. 99

DE 198 02 791 A 1

⑦ Anmelder:

Clasen, Rolf, Prof. Dr.rer.nat., 66125 Saarbrücken,  
DE; Rosenbaum, Sonja, Dipl.-Ing., 66359 Bous, DE

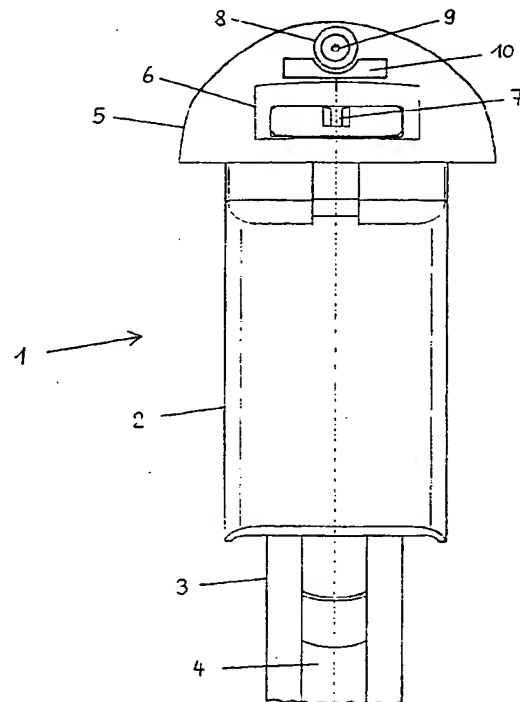
⑦ Erfinder:

gleich Anmelder

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤ Verfahren zur Herstellung von Aerosolen, Pulvern und Schichten aus Glas und Keramik mittels Elektroflammsprühen

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aerosolen, Pulvern und Schichten aus Glas und Keramik mittels Elektrosprühen, bei denen eine Flüssigkeit, welche eine Schmelze oder eine Suspension oder eine reaktive Flüssigkeit sein kann, mittels Elektrosprühen direkt in eine Flamme eingesprüht wird. Hierbei wird keine Hilfselektrode verwendet, sondern die Flamme dient als Gegenelektrode, so daß die Partikel nicht bei Passieren einer Hilfselektrode ihre Ladung verlieren können. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden auch nanoskalige Pulver hergestellt und Schichten aus diesen gefertigt.



DE 198 02 791 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aerosolen, Pulvern und Schichten aus Glas und Keramik. Derartige Schichten werden als Glasur, Email oder keramische Schicht zur Verbesserung oder Modifizierung der optischen, mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften von Werkstoffen eingesetzt. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Herstellung von sehr kleinen, nanoskaligen Teilchen, wodurch die Prozeßtemperatur zur Ausbildung einer dichten Schicht aufgrund der erhöhten Sinteraktivität deutlich verringert werden kann. Daher bietet sich dieses Verfahren in den Fällen an, in denen das Substrat nur niedrigeren Temperaturbehandlungen ausgesetzt werden kann.

Zur Herstellung von nanoskaligen Teilchen werden in der Regel chemische Verfahren eingesetzt wie Sol-Gel-Verfahren, Gasphasenabscheidungen oder das Fällen aus Flüssigkeiten. Diese Verfahren sind jedoch mit verschiedenen Nachteilen verbunden wie hohe Kosten der Ausgangssubstanzen, geringe Abscheideraten und die Bildung fester Aggregate von den generierten Teilchen. Eine große Gruppe der physikalischen Verfahren stellen die mechanischen Verfahren dar wie Mahlen, Brechen und Spannungsbrechen. Diese sind jedoch nicht für die wirtschaftliche Herstellung von Pulvern mit Teilchendurchmessern im nm-Bereich geeignet und darüber hinaus besitzen die über diese Verfahren hergestellten Pulver eine schlechte Rieselfähigkeit, da in der Regel nicht kugelförmige, sondern splittige Teilchen entstehen. Eine andere, ebenfalls zu den physikalischen Pulverherstellungsverfahren zu zählende Gruppe umfaßt die Sprühprozesse. Hier sind z. B. das Sprühtrocknen, Verdüsen sowie Elektrosprühen von Flüssigkeiten zu nennen. Die so hergestellten Pulver können, auf ein Substrat aufgebracht, zu einer dichten Schicht durch thermische Prozesse verdichtet oder über thermische Spritzverfahren (z. B. Flammgesprühen, Plasmasprühen) direkt als Schicht abgeschieden werden.

Bei der Herstellung von nanoskaligen Glas- und Keramikpulvern hat sich die Flammhydrolyse gegenüber anderen chemischen Synthesemethoden als vorteilhaft erwiesen. Bei der Flammhydrolyse ist vor allem die hohe Produktionsrate, die relativ preisgünstigen Ausgangssubstanzen, der geringe apparative Aufwand sowie die Herstellung in nur einem Produktionsschritt zu nennen [1], [2]. Hierbei wird meist mit einem Gegenflußverfahren für die Brenngase gearbeitet [3]. Tikkanen et al. [4], [5] stellen das sog. LFS (Liquid Flame Spray) Verfahren vor, welches aus Kombination von Flamm-synthese und Flammgesprühen entstanden ist. Hierbei wird eine Precursorflüssigkeit durch den an der Kapillare vorbeigeleiteten Gasstrom aus der Kapillare gesogen und vernebelt. Die Flüssigkeitstropfen mit Größen von wenigen µm bis 60 µm reagieren in der Flamme zu dem Produkt. Die Größe der Tropfen hängt von der Oberflächenspannung und Viskosität der Flüssigkeit sowie der Gasdurchflußrate ab. Für wäßrige Lösungen wurden größere Partikel beobachtet als für organische, und die Tropfengröße sank mit steigendem Gasdurchfluß ab. Die Durchflußrate betrug 5 ml/min. Die Abscheidung der Partikel erfolgte elektrostatisch, die Abscheiderate lag zwischen 5 und 20 mg/min. Im Gegensatz zu herkömmlichen Flammgesprühverfahren, bei denen Pulver oder Suspensionen verwendet werden und somit die Pulver zunächst in z. T. aufwendigen Verfahren hergestellt werden müssen, werden bei dem LFS-Verfahren die Pulverteilchen direkt aus der Precursorflüssigkeit durch chemische Verbrennungsreaktionen gebildet. Problematisch wird dieses Verfahren, wenn Flüssigkeitstropfen mit geringeren Durchmessern erforderlich sind, da

durch den Sprühdruk und die Düsenöffnung eine Begrenzung auftritt.

Daher bietet sich die Herstellung von Aerosolen mittels Elektrosprühen an, da bei geeigneten Flüssigkeitseigenschaften auch Aerosole mit Tropfendurchmessern im nm-Bereich hergestellt werden können. Bei dem Elektrosprühverfahren wird ein elektrisches Feld zwischen einer Spitze-Platte-Anordnung erzeugt, wobei es sich bei der Spitze um einen Flüssigkeitstropfen handelt. Durch das hohe elektrische Feld wird der Tropfen zu einem Kegel, dem sogenannten Taylorkegel, geformt, aus dessen Spitze ein Strahl mündet. Dieser Strahl zerteilt sich in feine Tropfen durch Rayleighinstabilitäten, welche auf den abstoßenden Kräften der elektrischen Ladungen in dem Strahl beruhen. Eine ausführliche Beschreibung des Elektrosprühverfahrens und der Parameter wird in [6] von Michelson gegeben. Eine Temperaturbehandlung der entstehenden Aerosole stellen Chen et al. [7] vor. Sie leiten durch Elektrosprühen hergestellte Aerosole in eine Flamme ein. Die Problemstellung ihrer Arbeit besteht in der Einleitung des Strahls (bestehend aus Heptantropfen) in die Flamme. Das direkte Einsprühen des Aerosols in die Flamme ist nach Meinung der Autoren nicht möglich, da zum einen die Umgebung der Flamme durch eine hohe Konzentration von Ionen eine zu geringe Durchschlagsspannung besitzt und dadurch kein kontinuierlicher Sprühprozeß eingestellt werden kann. Daher muß nach Meinung der Autoren das elektrische Feld von der Flamme abgeschirmt werden. Zum anderen ist aber auch die Geschwindigkeit des Aerosols zu groß (hier wird eine Geschwindigkeit der Tropfen von 10 m/s angegeben), so daß die Tropfen unbeeinflusst durch die Flamme fliegen. Zur Abhilfe wird ein aus zwei parallel angeordneten, gleichgepolten Drahtgeweben bestehendes Elektrodensystem verwendet. Die zur Kapillare nähere Elektrode dient der Herstellung des Aerosols, der feldneutrale Raum zwischen den beiden Elektroden wird zum Abtrennen der Tropfen genutzt. Darüber hinaus zerteilen sich einige Tropfen durch den Aufprall auf den Netzen und es entsteht ein Gemisch aus größeren Tropfen und feinem Nebel. Dies führt jedoch dazu, daß kein monodisperses Aerosol mehr vorliegt. Die Flamme wird oberhalb des zweiten Netzes hergeleitet. Als weitere Möglichkeit schlagen Chen et al. [8] die Herstellung eines Aerosols mit üblicher Spitze-Platte-Konfiguration vor, bei welcher der Strom aus Flüssigkeitstropfen nach Durchqueren des als Gegenelektrode geschalteten Drahtnetzes entzündet wird. Die Form und Intensität der Flamme kann durch Variation eines koaxial zu geleiteten Gasstromes gesteuert werden. Nachteilig wirkt sich bei den vorangegangenen beschriebenen Verfahren aus, daß die Partikel zunächst eine als Gegenelektrode geschaltete Hilfselektrode passieren müssen und so ihre Ladung und die Fluggeschwindigkeit nachteilig beeinflusst werden können.

Das elektrische Feld beeinflusst die Form und Temperatur der Flamme. Untersuchungen zum Einfluß eines radialen elektrischen Feldes auf die Flammentemperatur und die Flammenform für Propan-Butan-Flammen werden von M. Zake in [9] und [10] beschrieben. Im Zentrum eines Brenners wird eine positiv gepolte Drahtelektrode platziert, dies hat einen Transport von Elektronen in das Zentrum der Flamme und eine Bewegung der positiven Ionen in entgegengesetzter Richtung zur Folge und führt zu dem Aufbau eines Schildes aus positiven Ionen am Rand der Flamme. Durch Zuleiten von Luft in die Flamme konnten die Autoren eine verstärkte Combustionreaktion im Zentrum der Flamme mit resultierendem Temperaturanstieg beobachten. Die maximale Flammentemperatur wurde bei Zuleitung einer für die Verbrennung des Gases stöchiometrischen Menge von Luft gemessen. Durch Steigerung des Gasdurch-

flusses wurde eine größere Gasgeschwindigkeit erreicht, so daß die radiale Konvektion der Gasteilchen aufgrund des elektrischen Feldes abnahm.

Desweiteren ist es nach Nguyen und Chung [11] möglich, daß Flüssigkeitstropfen in einer Flamme, in der ein zentrisches elektrisches Feld herrscht aufgrund des elektrischen Feldes langgezogen werden können und sich dadurch in kleinere Tropfen zerteilen.

Für die Herstellung von Schichten sind verschiedene konventionelle Verfahren bekannt, zum einen sind mehrstufige Prozesse zu nennen, bei denen zunächst eine Pulverschicht auf ein Substrat aufgebracht wird und in einem zweiten Schritt durch thermische Nachbehandlung zu einer dichten Schicht aufgesintert bzw. aufgeschmolzen wird. Die Schichtauftragung ist mit Hilfe unterschiedlichster Techniken wie Drucksprühen, Aufdampfen usw. möglich. Zum anderen existieren auch einstufige Prozesse wie das Elektrosprühen von Metallschmelzen bzw. im von Glasschmelzen, welches bisher lediglich im Labormaßstab durchgeführt wurde [12], bei dem schmelzflüssige Tropfen direkt auf ein Substrat gesprüht werden und eine dichte Schicht bilden. Dieses Verfahren kann jedoch nur unter Vakuum betrieben werden und weist nur geringe Abscheideraten auf. Desweiteren sind hier thermische Spritzverfahren (z. B. Flamm-sprühen, Plasmasprühen) zu nennen, bei denen rieselfähige Pulver in eine Flamme eingeleitet, in der Flamme aufgeschmolzen und anschließend mit hoher Geschwindigkeit auf ein Substrat aufgespritzt werden. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß Pulver mit Teilchendurchmessern größer als 10 µm eingesetzt werden müssen, um eine hinreichende Rieselfähigkeit zu erreichen. Entsprechend sind die aufgeschmolzenen Pulverteilchen ebenfalls recht groß. Obwohl diese Teilchen beim Auftreffen auf das Substrat in kleinere Teilchen zerspritzen können, ist durch die hohe Abkühlrate die gebildete Schicht in der Regel porös. Eine Verbesserung ist mit Vakuumspritzverfahren möglich, das die Beschichtungskosten aber wegen der höheren Investitions- und Betriebskosten deutlich erhöht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung, wie sie eingangs beschrieben sind, so zu gestalten, daß ein aus elektrisch geladenen Flüssigkeitstropfen mit einer Größenverteilung im nm- bis µm-Bereich bestehendes Aerosol direkt in eine Flamme eingesprüht wird und die generierten Teilchen je nach Anwendungsfall entweder als Aerosol weiterverarbeitet oder als Pulver ausgefiltert oder auf einem Substrat in situ als dichte Schicht aufgesintert werden können.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren, welches eine vorteilhafte Kombination des konventionellen Flamm-sprühens und des Elektrosprühens darstellt, gelöst. Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Flüssigkeit, welche eine Schmelze oder eine Suspension oder eine reaktive Flüssigkeit sein kann, mittels Elektroflammsprühen direkt in eine Flamme eingesprüht. Hierbei wird keine Hilfselektrode verwendet, sondern die Flamme dient als Gegenelektrode, so daß die Partikel nicht bei Passieren einer Hilfselektrode ihre Ladung verlieren können. Dieses Verfahren ermöglicht überraschenderweise das direkte Einsprühen der aus dem Taylorkegel emittierten Tropfen in die Flamme entgegen der Angaben in der Literatur [7]. Die zur Erzeugung des Taylorkegel erforderliche hohe elektrische Feldstärke unterscheidet sich nicht merklich von der einer Spitze-Platte-Anordnung mit gleichem Elektrodenabstand. Sie hängt von den Eigenschaften der Flüssigkeit und den apparativen Ausführungen ab und liegt üblicherweise im Bereich zwischen 1 kV/cm und 30 kV/cm. Das entstandene Aerosol kann anschließend auf einem Substrat zwecks Bildung einer Schicht abgeschieden oder durch

geeignete Vorrichtungen als Pulver aus dem Aerosolstrom ausgefiltert oder als Aerosol direkt weiterverarbeitet werden. Es handelt sich bei diesem Verfahren um ein atmosphärisches Sprühverfahren, welches auch die Herstellung von dichten Glas- und Keramikschichten durch ein direktes Aufsintern der abgeschiedenen Teilchen ermöglicht.

Die Erfindung stellt eine Kombination des Elektrosprühens mit dem Flamm-sprühen dar und vereinigt Vorteile beider Verfahren in sich. Der Elektrosprühprozeß ermöglicht die Herstellung feinsten, elektrisch geladener Tropfen aus einer Flüssigkeit. Da im Gegensatz zu konventionellen Elektrosprühprozessen die Flamme als Gegenelektrode dient und keine Hilfselektrode verwendet wird, ist gewährleistet, daß die Tropfen ihre Ladung nicht bei Passieren einer Elektrode vor Eintritt in die Flamme verlieren können. Die in die Flamme gelangten, elektrisch geladenen Tropfen reagieren wie bei Flamm-sprühprozessen zu dem Produkt. Zusätzlich können Effekte durch die elektrische Ladung der Tropfen in der Flamme beobachtet werden. Bei günstigen Bedingungen werden die Tropfen aufgrund ihrer hohen elektrischen Oberflächenladung in der Flamme zerteilt, indem sie durch das vorhandene elektrische Feld eine ellipsoide Form bekommen und sich durch Rayleighinstabilitäten weiter zerteilen. Dies hat im Falle einer Suspension als Ausgangsflüssigkeit zur Folge, daß die erhaltenen Pulverpartikel, welche durch Erstarren der Flüssigkeitstropfen entstehen, eine geringere Größe besitzen als die Primärteilchen des Ausgangspulvers. Desweiteren wird die Größe der Partikel durch den Einsprühwinkel beeinflusst. Durch geeignete Abscheidevorrichtungen kann aus dem Aerosol ein weiterverarbeitbares Pulver oder direkt eine dichte Schicht hergestellt werden.

Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

**Fig. 1** eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zum Elektroflammsprühen

**Fig. 2** einen Ausschnitt aus einer schematischen Ansicht einer Vorrichtung zum Elektroflammsprühen

**Fig. 3** einen Ausschnitt aus einer schematischen Ansicht einer weiteren Vorrichtung zum Elektroflammsprühen mit zentrischem Einleiten des Aerosols in die Flammenzone.

**Fig. 1** zeigt eine Vorrichtung, bestehend aus einer metallischen Kapillare 4, die durch einen elektrisch isolierenden Zuleitungsschlauch 3 mit einem Flüssigkeitsreservoir 2 verbunden wird, einem geeigneten Brenner 12 sowie einem Substrat 23.

Mittels eines nicht näher beschriebenen Förderungsapparates 1 wird die Flüssigkeit aus einem geeigneten, elektrisch isolierten Reservoir 2 durch den Zuleitungsschlauch 3 in die Kapillare gefördert. Die Position der durch eine Halterung 8 befestigten Kapillare 4 kann mit Hilfe einer geeigneten Verschiebe- und Hebeeinheit 7 sowohl horizontal als auch vertikal variiert werden. Desweiteren kann der Winkel zwischen der Kapillare 4 und dem Brenner 12 durch eine Drehvorrichtung 5, welche mit der Halterung 8 verbunden ist, stufenlos variiert werden. Aus Gasreservoirs 15 und 16 werden die Brenngase über Zuleitungsschläuche 17 und 18 in den Brenner 12 geleitet. Der Gasdruck ist durch geeignete Ventile 13 stufenlos einstellbar.

Das elektrische Feld zwischen der Flamme 14 und der Kapillare wird derart erzeugt, daß die metallische Düse 11 des Brenners 12 geerdet und die elektrische leitfähige Kapillare 4 über eine nicht näher beschriebene Leitung 9 mit der Hochspannung eines nicht näher beschriebenen Hochspannungsnetzgerätes 26 verbunden ist. Aufgrund der hohen Ionenkonzentration in der Flamme besitzt diese eine zur Übertragung des elektrischen Feldes ausreichende elektrische Leitfähigkeit.

Die Abscheidung der Partikel, welche durch den Flammsprühprozeß erzeugt worden sind, erfolgt mit Hilfe eines hier nicht näher benannten Substrates 23, welches durch eine geeignete Halterungsvorrichtung 22 mit einer Kippeneinheit 21 verbunden ist, welche die Einstellung eines beliebigen Winkels zwischen der Flamme 14 und dem Substrat 23 erlaubt. Diese Kippeneinheit 21 ist durch eine geeignete Halterung 20 mit einer nicht näher beschriebenen Verschiebeeinheit 19 verbunden, welche eine horizontale und vertikale Verschiebung des Substrates 23 mit geeigneter Geschwindigkeit erlaubt.

Die weitere Beschreibung des Verfahrens erfolgt mit Hilfe von Fig. 2, welche schematisch den Ausschnitt einer Vorrichtung zum Elektroflammsprühen darstellt. Das elektrische Feld zwischen der Kapillare 4 und der Flamme 14 führt dazu, daß sich am Ende der Kapillare 4 ein Taylorkegel 24 aus der durch den Zuleitungsschlauch 3 aus dem Reservoir 1 geförderten Flüssigkeit bildet. Dieser Taylorkegel 24 mündet in einen Strahl, welcher sich anschließend durch Rayleighinstabilitäten in feine Tröpfchen 25 zerteilt. Diese Tröpfchen 25 gelangen aufgrund des vorherrschenden elektrischen Feldes zu großen Teilen in die Flamme und reagieren dort. Handelt es sich bei der Flüssigkeit um eine Suspension von Pulverpartikeln in einer z. B. organischen Flüssigkeit wie Ethanol, so verbrennt die Flüssigkeit bei Annäherung an die Flamme und die in den ursprünglich flüssigen Tropfen enthaltenen Pulverpartikel können bei ausreichender Wärmezufuhr in der Flamme aufschmelzen und sphärodisiert werden. Darüber hinaus ist es möglich, daß die Pulverpartikel aufgeschmolzen werden und aufgrund ihrer verbleibenden elektrischen Ladungen eine weitere Rayleighinstabilität erfahren und sich so weiter zerteilen. Mit Hilfe dieses Vorganges lassen sich Partikel herstellen, die eine geringere Größe besitzen als die Primärteilchen des Ausgangspulvers. Im Falle reaktiver Flüssigkeiten reagieren die Tropfen in der Flamme zu dem entsprechenden Produkt.

Für die Herstellung von Glas- und Keramikschichten mit dem hier beschriebenen Verfahren kann ein Substrat 23 derart positioniert werden, daß die Partikel auf dem Substrat abgeschieden werden. Die auftreffenden Partikel können z. B. sofort aufgesintert werden indem das Substrat nahe genug bei der Flamme positioniert wird. Für die Herstellung gleichmäßig dicker Schichten wird das Substrat 23 mit Hilfe der Verschiebeeinheit 19 gleichmäßig bewegt.

Wird die vorgestellte Vorrichtung für die Herstellung von Pulvern genutzt, so muß ein hierfür geeignetes Substrat gewählt werden. Hier bieten sich z. B. Filtergewebe an. Der Durchmesser der Partikel kann durch den Winkel  $\alpha$  zwischen der Kapillare 4 und dem Brenner verändert werden.

Fig. 3a zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, welche durch zentrisches Einsprühen der Flüssigkeitstropfen in die Flammenzone eine homogenere Verteilung der Partikel in der Flamme ermöglicht. Hierbei werden die Düsen mehrerer Brenner 12 (Fig. 3b zeigt als Ausführungsbeispiel acht Brenner 12) kreisförmig angeordnet und die Kapillare 4 im Zentrum des Kreises positioniert. Diese Anordnung verhindert, daß ein Teil des Pulvers an der Flamme vorbeifliegt daher keine ausreichende Erwärmung erfährt.

Ein Ausführungsbeispiel beschreibt die Herstellung eines Aerosols durch Elektroflammsprühen. Mit Hilfe einer Vorrichtung wie in Fig. 1 dargestellt, wird ein Aerosol hergestellt. Es wird eine Suspension aus Glaspulver, z. B. einem rubinroten Email der Firma Blythe Colours auf Bleioxidbasis, mit einem hohen Pulvergehalt, z. B. 50 Gew.-% Glaspulver und einem Stellmittel wie Polychthylenimin 10000 (1 Gew.-% bezogen auf Feststoffgehalt) oder Hydroxypropylcellulose in einer Dispergierflüssigkeit, z. B. Ethanol verwendet. Die Durchflußrate der Flüssigkeit, welche mit

Hilfe einer Spritzenpumpe gefördert wird, beträgt zwischen 5 und 30 ml/min, als besonders geeignet wird eine Durchflußrate von 8,25  $\mu$ l/min angesehen bei einem Kapillareninnendurchmesser von 2 mm. Als Brenngas wird für niedrig schmelzende Pulver Wasserstoff, für höher schmelzende Knallgas oder ein Acetylen-Sauerstoffgemisch verwendet. Für Wasserstoff ist eine Durchflußrate von 2 slpm (Standardliter pro Minute) ausreichend, höhere Durchflußraten sind ebenso geeignet. Der Winkel  $\alpha$  zwischen der Kapillare und der Brennerdüse kann zwischen 5° und 50° variiert werden, z. B. kann ein Winkel von 20° gewählt werden, der Abstand zwischen der Brennerdüse und der Kapillare wurde zwischen 10 und 30 mm variiert. Die Hochspannung an der Kapillare betrug zwischen 3 und 8 kV. Das entstandene Aerosol bestand aus einem Gas-Pulvergemisch mit Pulverpartikeln mit Durchmessern zwischen 80 nm und 10  $\mu$ m.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel beschreibt die Herstellung eines Pulvers durch Elektroflammsprühen. Die Anordnung der Vorrichtung sowie die Suspension stimmen im voranstehenden Beispiel genannten Parametern überein. Die Abscheidung der Partikel aus dem Aerosolstrom erfolgt z. B. elektrostatisch, ebenso ist ein Ausfiltern durch ein Filtergewebe möglich. Der Durchmesser der kugelförmigen Pulverpartikel liegt im Bereich zwischen 80 nm und 50  $\mu$ m, bei günstiger Wahl der Parameter (wie die im voranstehenden Ausführungsbeispiel genannten Beispielmöglichkeiten) können Partikelgrößenverteilungen von 80 nm bis 5  $\mu$ m erzielt werden.

Das folgende Ausführungsbeispiel beschreibt die Herstellung einer Schicht durch Elektroflammsprühen. Die Parameter stimmen mit den in dem Ausführungsbeispiel, welches die Herstellung eines Aerosols durch Elektroflammsprühen beschreibt, genannten Parametern überein, jedoch wird oberhalb der Flamme ein Substrat, hier speziell eine Glasscheibe hin- und herbewegt mit einer Geschwindigkeit zwischen 1 und 20 mm/s, z. B. 10 mm/s. Das Substrat wird senkrecht zu der Brennergrundlinie ausgerichtet. Der Abstand zwischen dem Substrat und der Brennerdüse liegt je nach Flammenlänge und -temperatur zwischen 15 und 150 mm, z. B. 40 mm bei einem Gasdurchfluß von 3,5 slpm Wasserstoff und Verwendung der in obigem Ausführungsbeispiel genannten Suspension. Das oben beschriebene Verfahren erlaubt die Herstellung von aufgesinterten Glas- bzw. Keramikschichten auf dem Substrat, z. B. die Herstellung einer farbigen und transparenten Emailschiicht auf einem Glassubstrat. Die Dicke der Schicht kann durch die Einwirkungszeit pro Flächeneinheit variiert werden.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird die Herstellung einer Glasschicht auf Kieselglas durch Elektroflammsprühen einer reaktiven Flüssigkeit mittels Elektroflammsprühen beschrieben. Für die Herstellung einer aufgesinterten Kieselglasschicht auf einem Kieselglassubstrat wird die in dem voranstehenden Ausführungsbeispiel beschriebene Apparatur verwendet, wobei als Brenngas ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch oder ein Acetylen-Sauerstoffgemisch diente. Als Flüssigkeit dient eine reaktive Flüssigkeit wie z. B. TMOS (Tetramethoxysilan). Die in die Flamme mittels Elektroflammsprühen eingesprühten Tropfen reagieren, z. B. bei Verwendung von TMOS zu Kieselglas, und werden auf dem Substrat abgeschieden, wobei bei Verwendung von TMOS das Kieselglassubstrat 20 mm von der Brennerdüse entfernt positioniert und eine Kieselglasschicht auf dem Substrat direkt aufgesintert wird. In gleicher Weise können auch Schichten anderer Zusammensetzung bei Verwendung entsprechender Flüssigkeiten hergestellt werden.

- [1] Venkatachari, K.R., et al., A combustion synthesis process for synthesizing nanocrystalline zirconia powders. *J. Mater. Res.*, 1995, 10(3), p. 748-755. 5
- [2] Katz, J.L. and P.F. Miquel, Syntheses and application of oxides and mixed oxides produced by a flame process. *Nanostructured Materials*, 1994, 4(5), p. 551-557
- [3] Hung, C.-H. and J.L. Katz, Formation of mixed oxide powders in flames: Part I.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . *J. Mater. Res.*, 1992, 7(7), p. 1861-1869. 10
- [4] Karthikeyan, J., et al., Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(1), p. 61-74.
- [5] Tikkanen, J., et al., Characteristics of the liquid flame spray process. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 90, p. 210-216. 15
- [6] Michelson, D., *Electrostatic Atomization*, ed. A. Hilger, 1990, New York.
- [7] Chen, G. and Gomez, A., Burning of a quasi-monodisperse heptane electrospray in a counterflow diffusion flame. *Chemical and physical processes in combustion*, 1991, 109, p. 1-4.
- [8] Chen G. and Gomez, A., Group combustion in co-flow laminar spray diffusion flames. *Chemical and Physical Processes in combustion*, 1995, p. 309-312. 20
- [9] Zake, M., The excitation of gas particles in a flame in external electric field. *Latvian J. Phys. & Techn. Sciences*, 1995, (1), p. 10-18.
- [10] Zake, M., The electric field effect on the interrelated heat and mass transfer in the flame. *Latvian J. Phys. & Techn. Sciences*, 1995, (3), p. 14-22. 30
- [11] Nguyen, H.D. and Chung, J.N., Evaporation from a translating drop in an electric field. *Int. Heat Mass Transfer*, 1993, 36(15): p. 3797-3812. 35
- [12] Rosenbaum, S. and Clasen, R., Herstellung von feinstteiligen rieselfähigen Glaspulvern durch Elektrosprühen, in 71. Glastechnische Tagung, 1997. Bayreuth

## Patentansprüche

40

1. Verfahren zur Herstellung von Aerosolen, Pulvern und Schichten aus Glas und Keramik mittels Elektrosprühen, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit Hilfe eines elektrischen Feldes zwischen mindestens einer Flamme und der Oberfläche einer Flüssigkeit es zur Erzeugung von mindestens einem Taylorkegel mit anschließender Aerosolbildung kommt und Partikel auch im Nanometerbereich anfallen. 45
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit eine Schmelze eines Materials ist. 50
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit eine Suspension von Pulverteilchen mit Teilchendurchmessern von 100 µm bis 5 nm, vorwiegend von 5 µm bis 20 nm ist. 55
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergiertflüssigkeit spätestens vor Auffangen der dispergierten Teilchen verflüchtigt worden ist. 60
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit eine reaktive Flüssigkeit ist und durch chemische Reaktionen Teilchen entstehen.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit durch mindestens eine Kapillare geleitet wird und der Flüssigkeitstropfen am Ende der Kapillare als Flüssigkeitsoberfläche genutzt wird. 65

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit an einem aus der Flüssigkeitsoberfläche herausstehenden, von der Flüssigkeit benetzten Stab durch Kapillarkräfte aufsteigt und sich an der Spitze ein oder mehrere Taylorkegel bilden.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen in der Flamme in mehrere kleinere, vorwiegend sphärische Teilchen zerteilt werden.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen auf einem Substrat aufgefangen werden und eine Schicht bilden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß durch Bewegung zwischen dem Substrat und der Sprühflamme eine gleichmäßig dicke Schicht entsteht.
11. Verfahren nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat durch die Flamme oder eine zusätzliche Erhitzung eine Temperatur erreicht, bei der die abgeschiedenen Teilchen sintern oder schmelzen können und eine festhaftende Schicht bilden.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Taylorkegel im Zentrum mehrerer Flammen ausbildet.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Flüssigkeiten gleichzeitig versprüht werden und sich durch chemische Reaktionen oder physikalische Mischungen der verschiedenen Flüssigkeiten Mehrkomponentenpulver oder Mehrkomponentenschichten entstehen.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

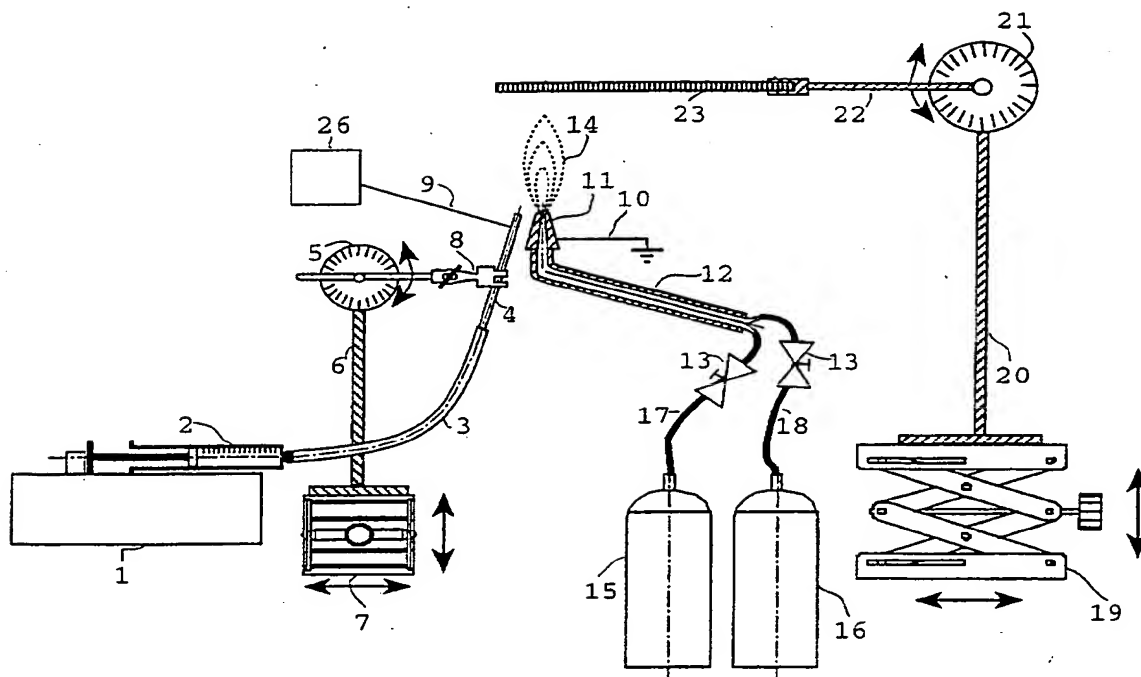


Fig. 1

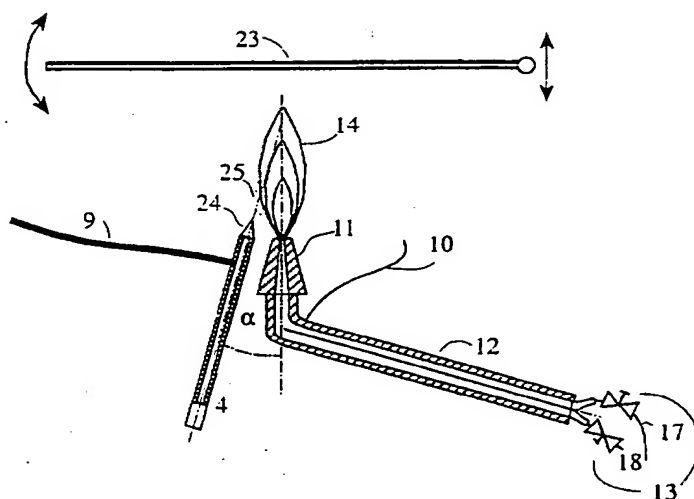


Fig. 2

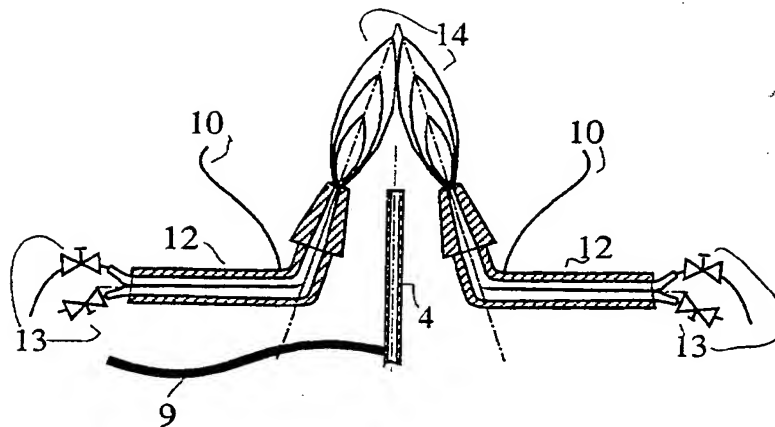


Fig. 3a

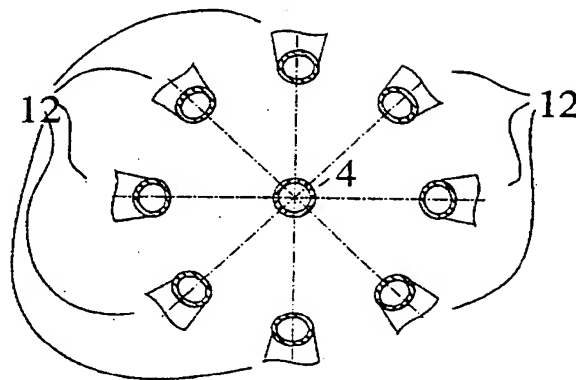


Fig. 3b